Beiträge zur Kenntnis der Einwirkung der 3-fachen Bindung auf das Drehungsvermögen optisch aktiver Substanzen

---

Verkürzte Fassung der
Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde vorgelegt
der hohen philosophischen Fakultät der Universität Basel

von

Fritz Vonaesch
aus Basel

BASEL
Buchdruckerei H. Wüthrich & Co.
1925

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548825_0100

Beiträge zur Kenntnis der Einwirkung der 3-fachen Bindung auf das Drehungsvermögen optisch aktiver Substanzen

Verkürzte Fassung der
Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde vorgelegt
der hohen philosophischen Fakultät der Universität Basel

von
Fritz Vonaesch
aus Basel

BASEL
Buchdruckerei H. Wüthrich & Co.
1925

Herrn Fritz Vonaesch wurde von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät der Universität Basel erlaubt, eine verkürzte Fassung seiner Inauguraldissertation drucken zu lassen. Die vollinhaltliche Arbeit kann eingesehen und entliehen werden:

1. In der chemischen Anstalt der Universität Basel.
2. In der Universitätsbibliothek Basel.
3. In der schweizerischen Landesbibliothek Bern.

Genehmigt von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. H. Rupe und Dr. F. Fichter.

Basel, den 20. Juni 1924.

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

Prof. Dr. F. Zschokke
Dekan.

MEINEN LIEBEN ELTERN
IN DANKBARKEIT
GEWIDMET

XIX. Der Einfluß der dreifachen Bindung;

von *Fritz Vonaesch.*

Der Zweck dieser Arbeit war, den Einfluß der *dreifachen Bindung* auf das Drehungsvermögen und die Rotationsdispersion zu untersuchen, im Zusammenhang mit der vorhergehenden Arbeit und der Abhandlung H. Rupe u. K. Glenz.[1]) Dieses Ziel konnte natürlich nur erreicht werden, wenn gleichzeitig mit dem dreifach ungesättigten Körper auch die ihm entsprechenden Verbindungen mit der Doppelbindung und schließlich die ganz hydrierten Formen zur Untersuchung herangezogen wurden. Wir gingen aus von zwei Carbinolen mit dreifacher Bindung, dem *3-Methylbutinol* (I auf S. 77) und *3-Methylpentinol* (II). Diese beiden konnten bequem nach der Methode von Straus[2]) zum *Butenol* (Formel III) und *Pentenol* (Formel IV) reduziert werden, während die vollständig gesättigten Carbinole, das *Dimethyläthylcarbinol* (Formel V) und das *Diäthylmethylcarbinol* (Formel VI) aus den Ketonen mit Äthylmagnesiumbromid bequem zu erhalten waren. Diese 6 Alkohole wurden mit 5 optisch aktiven Säuren, *Campholsäure* (VII)[3]), *Bornylencarbonsäure* (VIII)[4]), *Camphancarbonsäure* (IX)[5]), *Camphorylidenessigsäure* (X)[6]) und *Camphorylessigsäure* (XI)[7]) verestert, welche alle eine kräftige spez. Drehung besitzen. Die Zusammenstellung der Ergebnisse der optischen Messungen in der Tabelle I[8]) zeigt eine große, selten erreichte Übereinstimmung der Konstanten. Diese Konstanten sind natürlich die der optisch aktiven Säuren, welche aus diesen Zahlen sehr genau ermittelt werden können, was für weitere Untersuchungen sehr wertvoll sein dürfte. So z. B.

[1]) H. Rupe u. K. Glenz, A. **436**, 191 (1924).

[2]) Straus, A. **342**, 190, 238 (1905).

[3]) Helv. chim. Acta, II, 366 (1919).

[4]) Bredt, A. **348**, 199 (1906); **366**, 11 (1909).

[5]) Bredt, A. **366**, 60 (1909); H. Rupe, Helv. chim. Acta VII, 548 (1924).

[6]) Bishop, Claisen u. Sinclair, A. **281**, 287 (1894); H. Rupe, Helv. chim. Acta I, 309 (1918).

[7]) H. Rupe, Helv. chim. Acta I, 313 (1918).

[8]) Die römischen Zahlen im Texte beziehen sich auf Tabelle I (Ausgangssubstanzen), die arabischen auf Tabelle II (Ester).

kennen wir erst jetzt sicher die genauen Zahlen für die Konstanten der *Campholsäure*, über welche man in einer früheren Arbeit[1]) noch nicht ganz im klaren war, es ist z. B. P. R. D. 80,8. In dieser Zahlenreihe fallen sofort zwei Resultate auf:

1. Die *anomale Rotationsdispersion* der *Campholsäureester* 1 und 4 der Tabelle II. Die mit dem Carbinol verbundene Carboxylgruppe ist in diesen Körpern eine der 4 Gruppen eines asymmetrischen C-Atomes, und eine störende Wirkung der dreifachen Bindung macht sich hier deutlich bemerkbar, da diese dem asymmetrischen Komplexe offenbar noch nahe genug steht. λ_0^2 des Butinolderivates ist negativ, im entsprechenden Pentinolderivat ist das Vorzeichen für λ_0^2 wieder positiv, immerhin aber ist dieses noch sehr verschieden von der normalen Zahl. So kommt es, daß auch P. R. D. für diese beiden Körper eine Abweichung zeigt, die außerhalb der erlaubten Fehlergrenze liegt[2]), bei Verbindung Nr. 1 ist es imaginär. Wir haben es also hier mit einer deutlich ausgeprägten komplexen oder relativen Anomalie zu tun. Auch der Unterschied in der spez. Drehung zwischen den dreifach ungesättigten Verbindungen und den Körpern mit der Äthylenbindung ist außergewöhnlich groß. Vielleicht finden wir eine derartige Anomalie auch noch bei den Estern der *Camphancarbonsäure* mit den beiden Butinolen (Nr. 13 u. 16), nur ist sie dort weniger stark ausgeprägt. In den übrigen Estern findet sich nirgends mehr ein derartiger störender Einfluß einer ungesättigten Gruppe. Diese sind eben überall zu weit vom asymmetrischen C-Atom entfernt (das Gesetz, daß die Wirkung der die Drehung beeinflussenden Gruppen mit ihrer Entfernung vom asymm. C-Atom immer mehr abnimmt, findet sich hier aufs neue schön ausgeprägt[3]). Der Einfluß der dreifachen Bindung, welcher diese Anomalie der Campholsäureester hervorruft, ist nach unserer Ansicht so zu erklären, daß er die Entstehung von mehreren Kurven der Rotationsdispersion bewirkt (der Camphankern enthält 3 asymmetrische C-Atome), welche verschieden verlaufen, verschiedenes Vorzeichen haben und damit auch verschiedene Konstanten.

---

[1]) H. Rupe, Helv. chim. Acta II, 366 (1919).

[2]) A. **428**, 188 (1922).

[3]) A. **369**, 356 (1909); **395**, 87 (1912); **402**, 149 (1913); **414**, 113, 99 (1916).

Die Resultante dieser Kurven, welche aus der polarimetrischen Messung hervorgeht, zeigt dann eine Anomalie, wenngleich auch die stöchiometrischen Verhältnisse so liegen, daß es nicht zu totalen Anomalien kommt.[1])

2. Fällt auf, daß die beiden Ester der *Camphorylidenessigsäure* mit den *dreifach ungesättigten Carbinolen* in fester krystallisierender Form erhalten werden konnten (unter E, Tabelle II). Die feste Form ist eine einheitliche Substanz von normaler Rotationsdispersion und normalem Drehungsvermögen. Die flüssige Form aber, die nicht rein erhalten werden konnte, ist ein Gemisch der festen Form mit einer zweiten, offenbar viel tiefer schmelzenden, welche ein sehr viel geringeres Drehungsvermögen besitzen muß, da die spez. Drehung für die D-Linie etwa 70° kleiner ist, als bei der festen Form. Man sieht, daß es wiederum bei den Verbindungen mit der dreifachen Bindung zur Bildung von 2 Kurven kommt, die aber offenbar in diesem Falle kein entgegengesetztes Vorzeichen haben, so daß es nicht zu einer ausgesprochenen Anomalie kommt, sondern nur zu einer starken Abweichung im Drehungsvermögen. Die Lage der beiden Kurven in Beziehung auf die Abszisse dürfte deshalb dieselbe sein, dagegen sind sie in der Richtung der Ordinate verschoben.[2])

Ein *Unterschied* im Verhalten der Körper mit der *dreifachen* Bindung gegenüber dem der Substanzen mit der *doppelten* Bindung tritt also deutlich zutage.

Experimentelles.

3-Methylbutinol. (I.)

Ausgehend von der, in den Farbenfabriken Fr. Bayer & Co. gefundenen und im Patent 280226 und seinen Zusätzen beschriebenen Synthese, arbeiteten wir folgendes Verfahren aus zur Gewinnung dieses Alkohols. Ein Dreihalskolben von 3 Liter Inhalt, in dessen mittlerer Öffnung ein Rührer mit Nickelflügel eingesetzt ist, wird mit 40 Teilen Natriumamid beschickt,

[1]) Ein damit zu vergleichender Fall wurde schon früher von Rupe und Kägi, A. 420, 36 (1919) beschrieben.

[2]) Natürlich wären hier bei den Fällen Nr. 1 und 4, Nr. 19 und 22 auch an eine Cistrans-isomerie zu denken, doch glauben wir, daß diese Erklärung hier keineswegs zutreffen kann, weil ausnahmsweises Verhalten sich nur auf die Ester mit den dreifach ungesättigten Carbinolen beschränkt, und weil diese Isomerie bei den Körpern Nr. 1 und 4 von vornherein ausgeschlossen ist.

das in einer Kugelmühle unter absolutem Äther fein gepulvert wurde. In dem zweiten Hals befindet sich ein mit Natronkalkrohr versehener Kugel-

Tabelle I.

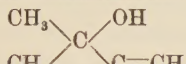
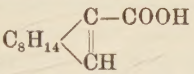
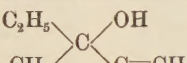
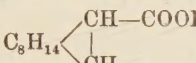
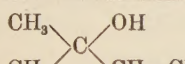
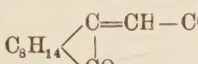
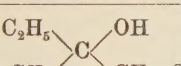
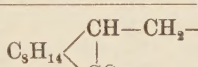
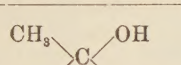
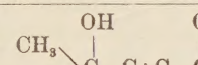
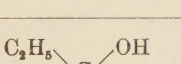
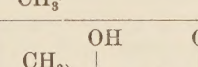
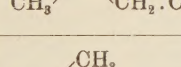
I.		VIII.	
II.		IX.	
III.		X.	
IV.		XI.	
V.		XII.	
VI.		XIII.	
VII.			

Tabelle II.

Nr.	Formel[1]) Bdg.	$[\alpha]_D^{20}$	$\frac{[\alpha]_F}{[\alpha]_c}$	λ_α	$\lambda_0^{\frac{1}{2}}$	P. R. D.
	A. Ester der Campholsäure:					
1	(I u. VII) ⫢	+ 21,96°	1,813	726,8	− 0,02579	—
2	(III u. VII) ⫟	31,76	1,865	703,7	0,01201	77,12
3	(V u. VII) ⫟	31,98	1,868	703,1	0,01286	79,73
4	(II u. VII) ⫢	23,91	1,832	716,0	0,00340	41,77
5	(IV u. VII) ⫟	33,14	1,878	699,2	0,01496	85,51
6	(VI u. VII) ⫟	31,85	1,874	688,1	0,01355	81,26

[1]) In dieser Tabelle bedeutet die linksstehende römische Zahl den *Alkohol*, mit dem die *Säure*, römische Zahl rechts, verestert ist.

Fortsetzung Tabelle II.

Nr.	Formel Bdg.	$[\alpha]_D^{20}$	$\frac{[\alpha]_F}{[\alpha]_c}$	λ_a	λ_0^2	P. R. D.
		B. Ester der Bornylencarbonsäure:				
7	(I u. VIII)	+ 104,52°	2,081	639,5	0,05661	152,2
8	(III u. VIII)	100,05	2,073	641,4	0,05524	150,8
9	(V u. VIII)	98,31	2,073	641,4	0,05522	150,7
10	(II u. VIII)	100,25	2,080	639,6	0,05629	151,8
11	(IV u. VIII)	96,23	2,077	640,5	0,05596	151,5
12	(VI u. VIII)	95,40	2,073	641,3	0,05552	151,1
		C. Ester der Camphancarbonsäure:				
13	(I u. IX)	+ 40,61°	1,970	669,1	0,03624	127,4
14	(III u. IX)	44,03	1,962	669,8	0,03398	120,7
15	(V u. IX)	39,67	1,930	679,7	0,02780	113,3
16	(II u. IX)	45,44	1,968	667,6	0,03521	125,3
17	(IV u. IX)	56,18	2,004	657,6	0,04230	135,2
18	(VI u. IX)	56,34	1,998	660,3	0,04170	134,8
		D. Ester der Camphorylidenessigsäure:				
19	(I u. X)	+ 155,98°	2,165	623,9	0,07108	166,0
20	(III u. X)	150,31	2,216	612,7	0,07631	169,3
21	(V u. X)	153,71	2,231	610,1	0,07822	170,6
22	(II u. X)	150,03	2,203	615,9	0,07522	168,9
23	(IV u. X)	151,21	2,228	610,6	0,07794	170,5
24	(VI u. X)	146,91	2,221	611,8	0,07671	169,4
		E. Ester der Camphorylidenessigsäure in Benzol (10 Proc.				
19	(I u. X)	+ 60,68°	2,295	600,1	0,08600	176,0
19	(I feste Form)	131,40	2,255	606,3	0,08121	172,8
20	(III u. X)	127,70	2,26	605,6	0,08192	173,3
21	(V u. X)	132,80	2,269	603,8	0,08261	173,5
22	(II u. X)	65,37	2,269	604,4	0,08314	174,3
22	(feste Form)	126,18	2,254	606,7	0,08134	173,0
23	(IV u. X)	129,53	2,256	606,6	0,08180	173,5
24	(VI u. X)	127,37	2,26	605,0	0,08227	173,5
		F. Ester der Camphorylessigsäure: (in Substanz)				
25	(I u. XI)	+ 60,25°	2,326	595,3	0,08966	178,2
26	(III u. XI)	64,79	2,320	596,2	0,08898	177,8
27	(V u. XI)	65,42	2,311	597,3	0,08784	177,0
28	(II u. XI)	63,27	2,342	592,41	0,09107	178,8
29	(IV u. XI)	65,29	2,32	596,36	0,08898	177,9
30	(VI u. XI)	64,26	2,303	598,5	0,08705	176,6

kühler, in der dritten Öffnung steckt ein T-förmiges Gaseinleitungsrohr, durch dessen seitliche Öffnung das Gemisch von Acetylen und Acetondampf eintritt, während ein, in dem oberen Ende vermittelst eines Gummistopfens beweglich eingesetzter Draht dazu dient, die Rohröffnung von der sich bildenden festen Natriumverbindung des Körpers frei zu halten. Während der ganzen Synthese wird der Kolben mit Eis-Kochsalz gekühlt, man erreicht auf diese Weise, daß viel weniger Kondensationsprodukte des Acetons entstehen. Das Acetylen (aus einer „Dissousbombe" entnommen) wird durch eine salpetersaure Lösung von Kupfernitrat, verdünnte Chromsäure, konz. Natronlauge und schließlich durch 3 große mit Chlorcalcium beschickte Trockentürme geleitet; dann läuft es durch ein mit Bimssteinstücken gefülltes großes U-Rohr, welches in einem auf 40—45° erwärmten Wasserbad steht. Durch den einen Schenkel des U-Rohres läßt man im Gegenstrom immer so viel Aceton eintropfen, daß die Biegung des U-Rohres stets damit angefüllt bleibt. In einem Tage gelingt es, auf solche Weise 200—300 g Aceton zu verarbeiten. Das Reaktionsprodukt gießt man auf ein Gemisch von Eisessig und fein zerschlagenem Eis. Der größte Teil des Carbinols befindet sich im Äther, da aber ein Teil sich im Wasser löst, so wird dieses mit Pottasche versetzt und mit Äther extrahiert. Die vereinigten ätherischen Lösungen trocknet man über geglühtem Kaliumcarbonat und destilliert den Äther unter Verwendung einer 50 cm hohen, mit „Raschig"-Ringen gefüllten Kolonne langsam ab, wobei 200—240 g Rohprodukt zurück bleiben. Bei der ersten Destillation (unter gewöhnlichem Druck) beginnt, wenn die Temperatur 200° erreicht ist, ein in der Vorlage erstarrender Körper überzugehen. Setzt man dann die Destillation unter vermindertem Druck fort, so geht der ganze Rest zwischen 105° und 110° über. Nach dem Umkrystallisieren des erstarrten Körpers aus Petroläther zeigt er den Schmelzp. 94°. Es ist das von Jozitsch[1]) aus Acetylendimagnesiumbromid und Aceton dargestellte *Dimethylhexindiol.* (XII)

3-Methylbutinol destilliert größtenteils von 100—104°, das Präparat färbt sich im Lauf einiger Wochen hellgelb. Um ein vollkommen reines Produkt zu erhalten, wurde die Reinigung durch das Silbersalz benützt: 20 g Carbinol wurden zu einer schwach ammoniakalischen Lösung von 34 g Silbernitrat gegeben. Der Niederschlag wurde abgenutscht, mit Wasser und dann mit Äther ausgewaschen und mit verdünnter reiner Salzsäure zersetzt. Das Carbinol wurde mit Pottasche ausgesalzen, mit Äther aufgenommen usw. Siedep. 103—104° $d\,\frac{22}{4^\circ}$ 0,8651.[1])

0,2700 g Subst.: 0,6879 g CO_2, 0,2821 g H_2O.

$C_5H_{10}O$	Ber. C 69,71	H 11,58
	Gef. „ 69,51	„ 11,69.

[1]) Jozitsch, Bl. [3] **30**, 210 (1903); Scheibler u. Fischer, B. **55**, 2903 (1922).

3-Methylpentinol (II).

Die Darstellung dieses Körpers wird auf dieselbe Weise durchgeführt unter Verwendung von Methyläthylketon. Das U-Rohr muß auf 65—70° erwärmt werden. Die Ausbeuten sind hier sehr viel bessere als beim Methylbutinol. Das durch das Silbersalz gereinigte Präparat zeigt unter gewöhnlichem Druck den Siedep. 120—121°; $d_{20}^{4} = 0{,}8665$. Die Substanz bleibt monatelang farblos und ändert sich auch nicht beim Stehen am Licht. Ziemlich leicht bewegliche Flüssigkeit von eigentümlichem, scharfem Geruch und brennendem Geschmack.

0,2155 g Subst.: 0,5696 g CO_2, 0,2340 g H_2O.

$C_6H_{12}O$	Ber. C 71,94	H 12,08
	Gef. „ 72,10	„ 12,15.

Auch bei dieser Synthese entsteht ein fester Körper, der unter gewöhnlichem Druck von 200° an überdestilliert. Unter 14 mm geht er bei 129—131° über, erstarrt in der Vorlage. Durch Umkrystallisieren aus Petroläther erhält man einen schön krystallisierenden Körper von angenehmem Geruch, Schmelzp. 53°.

Die Verbindung ist das symmetrische *Dimethyldiäthylbutindiol* (Formel XIII), von welchem Dupont[1]) den Schmelzpunkt der höher schmelzenden der zwei möglichen Isomeren mit 55° und Siedep. 18 mm = 155—160° angibt.

3-Methylbutenol. (III.)

Als wir versuchten, das Carbinol mit der dreifachen Bindung zu einem möglichst einheitlichen reinen Körper mit einer Äthylenbindung zu reduzieren, begegneten wir anfangs sehr großen Schwierigkeiten. Kochen mit Zinkstaub in wäßriger oder in essigsaurer Lösung befriedigte ebensowenig, als die Hydrierung mit Wasserstoff und Nickel, oder Kochen mit Zinkkupferpaar, das auf trocknem Wege dargestellt wurde, wie es zur Herstellung der Zinkalkyle benutzt wird. Schließlich gelangten wir zum Ziel, als wir das von Straus[2]) beschriebene Zinkkupferpaar verwandten.

50 g Methylbutinol, gelöst in 500 g Wasser, kochten wir mit 100 g der Zinkkupferpaste, welche portionenweise zugegeben wurde, während 48—60 Stunden am Rückflußkühler. Das Ende der Reaktion konnte an dem Ausbleiben eines Niederschlages erkannt werden, wenn eine Probe der Lösung mit ammoniakalischer Silbernitratlösung versetzt wurde. Nach Straus geht

[1]) A. ch. (8) **30**, 495 (1913).
[2]) A. **342**, 190, 238 (1905). B. **26**, 284 (1893).

die Reduktion nach diesem Verfahren nicht weiter, als bis zur Bildung der Äthylenverbindung. Durch Analyse läßt sich das natürlich nicht sicher erkennen.

Es zeigt sich aber, daß die Substanz mit genügender Genauigkeit mit Brom titriert werden konnte. Diese Versuche wurden so ausgeführt, daß eine genau abgewogene Menge Substanz, in reinem Chloroform gelöst, unter Eiskühlung mit einer Chloroform-Bromlösung versetzt wurde, deren Bromgehalt genau bekannt war (etwa 0,05—0,1 g Brom in 1 ccm). Die Bromfarbe verschwindet fast momentan, ohne Entwicklung von Bromwasserstoff. Den Endpunkt erkennt man durch Tüpfelproben auf Jodkalium-Stärkepapier.

I. 1,0763 g Subst. verbrauchten 31,7 ccm einer Lösung, welche 0,061 g Brom in Kubikzentimeter enthielt.

Ber. 32,05 ccm = 99,11 Proc.

II. 1,0333 g Subst. verbrauchten 31,15 ccm Bromlösung.

Ber. 31,48 ccm = 98.96 Proc.

Zieht man die bei dieser Prüfungsmethode unvermeidlichen Fehler in Betracht, so sieht man, daß hier tatsächlich das reine Butenol vorliegt.

3-Methylpentenol. (IV.)

Die Reduktion des 3-Methylpentinols wurde in derselben Weise durchgeführt. Der neue Körper ist eine farblose, bewegliche Flüssigkeit von angenehmem Geruch. Auch in diesem Fall ließ sich die Reinheit des Produktes durch Titration mit Brom feststellen. Drei Bestimmungen ergaben: 98,71, 97,79, 98,81 Proc. der Theorie an Bromverbrauch.

Dimethyläthylcarbinol. (V.)

Dieser altbekannte Körper[1]) ließ sich in guter Ausbeute und großer Reinheit aus Aceton und Äthylmagnesiumbromid gewinnen. Siedep. 100 bis 102°.

Methyldiäthylcarbinol.[2]) (VI.)

Wurde ebenfalls nach der Grignardschen Synthese aus Methyläthylketon und Äthylmagnesiumbromid gewonnen. Leicht bewegliche Flüssigkeit, Siedep. 123°.

Die nachfolgend beschriebenen Ester wurden ausnahmslos so dargestellt, daß die Alkohole in Pyridinlösung[3]) mit den

[1]) Popow, A. **145**, 292 (1868); Wischnegradsky, A. **190**, 328 (1878).
[2]) Z. **1865**, 615; J. pr. (2) **36**, 340 (1887).
[3]) Pyridin I von Kahlbaum.

Chloriden der Säuren versetzt wurden. Die Ausbeuten schwankten hier sehr, sie waren häufig sehr gute, in einigen Fällen, wie z. B. bei den Estern der Camphorylidenessigsäure, waren sie aus Gründen, die uns noch nicht klar sind, sehr unbefriedigend. Häufig konnte die Ausbeute verbessert werden unter Verwendung größerer Mengen Pyridin und eines Überschusses von Carbinol, doch soll dies im einzelnen nicht gebracht werden.[1]) Aus dem Beispiel, welches die Darstellung eines Esters der Campholsäure bringt, möge man die von uns benützte Arbeitsmethode entnehmen. In den meisten Fällen genügte die Reinigung durch Destillation unter vermindertem Druck, in einigen Fällen mußte jedoch die Destillation im Hochvakuum durchgeführt werden.

Ester der Campholsäure. (VII.)

Mit Methylbutinol (1). Eine Lösung von 8,4 g Methylbutinol in 8,5 g Pyridin wird allmählich mit 18,84 g Campholsäurechlorid[2]) versetzt, wobei eine Temperaturerhöhung wahrnehmbar wird. Zur Vollendung der Reaktion erwärmte man noch 1 Stunde auf dem Wasserbade, wobei sich das Reaktionsgemisch nach etwa 15 Minuten in zwei Schichten trennt. Allmählich scheidet sich in reichlicher Menge Pyridinchlorhydrat aus. Dann wird mit Wasser versetzt und das ausgefallene Öl in Äther aufgenommen, die ätherische Lösung wird zuerst mit 10-proc. Salzsäure, dann mit 10-proc. Natronlauge gewaschen und schließlich über geglühtem Magnesium getrocknet. Nach mehrmaligem Durchfraktionieren unter Verwendung eines kleinen Kolonnenaufsatzes zeigt die Verbindung schließlich den Siedep. 120—121° unter 10,5 mm Druck. Bei der ersten Destillation blieb ein fester Körper zurück, der den Schmelzpunkt 56° zeigte und sich als *Campholsäureanhydrid* erwies. Der Ester ist eine wasserhelle ölige Flüssigkeit von schwachem, nicht unangenehmen Geruch.

---

[1]) Die Einzelheiten findet man in der Dissertation des Herrn Fr. Vonäsch: „Beiträge zur Kenntnis der Einwirkung der dreifachen Bindung auf das Drehungsvermögen optisch aktiver Substanzen", Basel 1924, unverkürzte Fassung.

[2]) Hel. chim. acta II, 366 (1919).

0,1861 g Subst.: 0,5197 g CO_2, 0,1698 g H_2O.

$C_{15}H_{24}O_2$	Ber. C 76,22	H 12,24
	Gef. „ 76,18	„ 10,21.

Polarisation.

		C	D	Hg	F
Rohr = 0,5 dm	α_λ	8,31°	10,32°	12,00°	15,06°
d_4^{20} = 0,9398	$[\alpha]_\lambda^{20}$	17,68	21,96	25,54	32,06

Mit Methylbutenol (2). Farblose Flüssigkeit, Siedep. 10,5 mm = 119—120°.

0,2714 g Subst.: 0,7507 g CO_2, 0,2703 g H_2O.

$C_{15}H_{26}O_2$	Ber. C 75,57	H 11,00
	Gef. „ 75,46	„ 11,14.

Polarisation.

		C	D	Hg	F
Rohr = 0,5 dm	α_λ	11,74°	14,70°	17,22°	21,90°
d_4^{20} = 0,9255	$[\alpha]_\lambda^{20}$	25,37	31,76	37,21	47,32

Mit Methylbutanol (3) Wasserklare Flüssigkeit, schwacher Camphergeruch, Siedep. 11 mm = 123—124°.

0,2836 g Subst.: 0,7784 g CO_2, 0,2969 g H_2O.

$C_{15}H_{28}O_2$	Ber. C 74,94	H 11,74
	Gef. „ 74,88	„ 11,71.

Polarisation.

		C	D	Hg	F
Rohr = 0,5 dm	α_λ	11,73°	14,72°	17,22°	21,91°
d_4^{20} = 0,9185	$[\alpha]_\lambda^{20}$	25,54	31,98	37,50	47,71

Mit Methylpentinol (4). Farblose, ölige Flüssigkeit, Siedep. 13 mm = 137—138°.

0,2201 g Subst.: 0,6199 g CO_2, 0,2056 g H_2O.

$C_{16}H_{26}O_2$	Ber. C 76,74	H 10,47
	Gef. „ 76,84	„ 10,45.

Polarisation.

		C	D	Hg	F
Rohr = 0,5 dm	α_λ	9,01°	11,26°	13,14°	16,51°
d_4^{20} = 0,9416	$[\alpha]_\lambda^{20}$	19,13	23,91	27,91	35,04

Mit Methylpentenol (5). Farblose, ölige Flüssigkeit von etwas stärkerem Geruch, Siedep. 10,5 mm = 134—135°.

0,1376 g Subst.: 0,3838 g CO_2, 0,1367 g H_2O.

$C_{16}H_{28}O_2$	Ber. C 76,13	H 11,18
	Gef. „ 76,09	„ 11,12.

Polarisation.

		C	D	Hg	F
Rohr = 0,5 dm	α_λ	12,31°	15,42°	18,08°	23,12°
d_4^{20} = 0,9305	$[\alpha]_\lambda^{20}$	26,46	33,14	38,86	49,69

Mit Methylpentanol (6). Ziemlich leicht bewegliches Öl, Siedepunkt 11 mm = 139—140°.

0,1635 g Subst.: 0,4523 g CO_2, 0,1750 g H_2O.

$C_{16}H_{30}O_2$	Ber. C 75,53	H 11,89
	Gef. „ 75,46	„ 11,98.

Polarisation.

		C	D	Hg	F
Rohr = 0,5 dm	α_λ	11,71°	14,71°	17,22°	21,95°
d_4^{20} = 0,9236	$[\alpha]_\lambda^{20}$	25,36	31,85	37,29	47,53

Ester der Bornylencarbonsäure. (VIII.)

Mit 3-Methylbutinol (7). Farblose Flüssigkeit vom Siedep. 9 mm = 130—130,5°.

0,2452 g Subst.: 0,7002 CO_2, 0,1977 H_2O.

$C_{16}H_{22}O_2$	Ber. C 78,00	H 9,01
	Gef. „ 77,87	„ 9,02.

Polarisation.

		C	D	Hg	F
Rohr = 0,5 dm	α_λ	39,76°	51,19°	61,55°	82,75°
d_4^{20} = 0,9795	$[\alpha]_\lambda^{20}$	81,18	104,52	125,67	168,96

Mit Methylbutenol (8). Farbloses Öl von eigenartigem Geruch. Siedep. 10 mm = 130—131°.

0,1515 g Subst.: 0,4297 g CO_2, 0,1330 H_2O.

$C_{16}H_{24}O_2$	Ber. C 77,37	H 9,74
	Gef. „ 77,38	„ 9,82.

Polarisation.

		C	D	Hg	F
Rohr = 0,5 dm	α_λ	37,29°	48,01°	57,68°	77,29°
d_4^{20} = 0,9596	$[\alpha]_\lambda^{20}$	77,71	100,05	120,21	161,07

Mit Methylbutanol (9). Farblose Flüssigkeit von terpentinartigem Geruch. Siedep. 8,5 mm = 130—130,5°.

0,2800 g Subst.: 0,7877 g CO_2, 0,2611 H_2O.

$C_{16}H_{26}O_2$ Ber. C 76,74 H 10,47
Gef. „ 76,75 „ 10,43.

Polarisation.

		C	D	Hg	F
Rohr = 0,5 dm	α_λ	36,23°	46,60°	55,97°	75,10°
d_4^{20} = 0,9480	$[\alpha]_\lambda^{20}$	76,43	98,31	118,08	158,43

Mit Methylpentinol (10). Flüssigkeit von campherartigem Geruch. Siedep. 8,5 mm = 143°.

0,3240 g Subst.: 0,9294 g CO_2, 0,2678 g H_2O.

$C_{17}H_{24}O_2$ Ber. C 78,41 H 9,29
Gef. „ 78,26 „ 9,25.

Polarisation.

		C	D	Hg	F
Rohr = 0,5 dm	α_λ	37,97°	48,91°	58,78°	78,97°
d_4^{20} = 0,9757	$[\alpha]_\lambda^{20}$	77,83	100,25	120,49	161,87

Mit Methylpentenol (11). Schwach grünliches Öl, der Geruch erinnert an Geraniumblätter. Siedep. 10 mm = 142°.

0,1450 g Subst.: 0,4144 g CO_2, 0,1298 g H_2O.

$C_{17}H_{26}O_2$ Ber. C 77,81 H 9,99
Gef. „ 77,97 „ 10,02.

Polarisation.

		C	D	Hg	F
Rohr = 0,5 dm	α_λ	35,84°	46,14°	55,46°	74,44°
d_4^{20} = 0,9589	$[\alpha]_\lambda^{20}$	74,75	96,23	115,67	155,26

Mit Methylpentanol (12). Ölige Flüssigkeit von campherartigem Geruch. Siedep. 9 mm = 142—143°.

0,2754 g Subst.: 0,7795 g CO_2, 0,2635 g H_2O.

$C_{12}H_{28}O_2$	Ber. C 77,22	H 10,68
	Gef. „ 77,21	„ 10,71.

Polarisation

		C	D	Hg	F
Rohr = 0,5 dm	α_λ	34,83°	44,84°	53,90°	72,23°
d_4^{20} = 0,9488	$[\alpha]_\lambda^{20}$	74,10	95,40	114,67	153,67

Ester der Camphancarbonsäure. (IX.)

Mit Methylpentinol (13). Farblose Flüssigkeit. Siedep. 8,5 mm = 145—146°.

0,2290 g Subst.: 0,6539 g CO_2, 0,2026 g H_2O.

$C_{17}H_{26}O_2$	Ber. C 77,81	H 9,99
	Gef. „ 77,90	„ 9,90.

Polarisation.

		C	D	Hg	F
Rohr = 0,5 dm	α_λ	15,61°	19,81°	23,52°	30,75°
d_4^{20} = 0,9755	$[\alpha]_\lambda^{20}$	32,02	40,61	48,22	63,04

Mit Methylpentenol (14). Farblose Flüssigkeit. Siedep. 8,5 mm = 144—145°.

0,2117 g Subst.: 0,5991 g CO_2, 0,2000 g H_2O.

$C_{17}H_{28}O_2$	Ber. C 77,21	H 10,68
	Gef. „ 77,20	„ 10,57.

Polarisation.

		C	D	Hg	F
Rohr = 0,5 dm	α_λ	16,70°	21,19°	25,09°	32,77°
d_4^{20} = 0,9626	$[\alpha]_\lambda^{20}$	34,71	44,03	52,13	68,10

Mit Methylpentanol (15). Farblose Flüssigkeit. Siedep. 8,5 mm = 144—145°.

0,4334 g Subst.: 1,2169 g CO_2, 0,4339 g H_2O.

$C_{17}H_{30}O_2$	Ber. C 76,63	H 11,35
	Gef. „ 76,60	„ 11,20.

Polarisation.

		C	D	Hg	F
Rohr = 0,5 dm	α_λ	14,98°	18,92°	22,34°	28,94°
d_4^{20} = 0,9539	$[\alpha]_\lambda^{20}$	31,41	39,67	46,84	60,68

Mit Methylbutinol (16). Farblose Flüssigkeit. Siedep. 9 mm = 130—131°.

0,2290 g Subst.: 0,6500 g CO_2, 0,2026 g H_2O.

$C_{16}H_{24}O_2$	Ber. C 77,37	H 9,74
	Gef. „ 77,26	„ 9,90.

Polarisation.

		C	D	Hg	F
Rohr = 0,5 dm	α_λ	17,51°	22,24°	26,34°	34,47°
d_4^{20} = 0,9788	$[\alpha]_\lambda^{20}$	35,78	45,44	53,82	70,43

Mit Methylbutenol (17). Farblose Flüssigkeit. Siedep. 11 mm = 130—131°.

0,3009 g Subst.: 0,8467 g CO_2, 0,2765 g H_2O.

$C_{16}H_{26}O_2$	Ber. C 76,74	H 10,47
	Gef. „ 76,77	„ 10,28.

Polarisation.

		C	D	Hg	F
Rohr = 0,5 dm	α_λ	21,13°	26,98°	32,10°	43,34°
d_4^{20} = 0,9604	$[\alpha]_\lambda^{20}$	44,00	56,18	66,84	88,18

Mit Methylbutanol (18). Farblose Flüssigkeit. Siedep. 9 mm = 130—130,5°.

0,3673 g Subst.: 1,0265 g CO_2, 0,3596 g H_2O.

$C_{16}H_{28}O_2$	Ber. C 76,13	H 11,18
	Gef. „ 76,24	„ 10,96.

Polarisation.

		C	D	Hg	F
Rohr = 0,5 dm	α_λ	21,02°	26,77°	31,88°	42,10°
d_4^{20} = 0,9503	$[\alpha]_\lambda^{20}$	44,24	56,34	67,09	88,40

Ester der Camphoryliden-3-essigsäure. (X.)

Bei der Verwendung dieser Säure waren die Ausbeuten stets sehr unbefriedigende. Die Ester ließen sich nur durch Destillation im Hochvakuum ganz rein und beinahe farblos gewinnen. Ferner gelang es hier die beiden Ester mit dem dreifach ungesättigten Carbinol in fester krystallisierender Form zu erhalten.

Mit Methylbutinol (19). Dickflüssiges, gelbliches Öl, vom Siedepunkt 94—96°.[1]) Obgleich dieser Ester durch langes Stehen in einer Kälte-

[1]) Im Hochvakuum des verlöschenden Kathodenlichtes (Funkeninduktorium mit 10 cm Funkenlänge).

mischung nicht fest wurde, begann er doch im Winter zu krystallisieren, wurde allmählich ganz fest und konnte durch Umkrystallisieren aus niedrig siedendem Petroläther in schwach gelben, flächenreichen, stark lichtbrechenden, prismatischen Krystallen erhalten werden. Schmelzp. 48—50°.

0,2621 g Subst.: 0,7136 g CO_2, 0,1864 g H_2O.

$C_{17}H_{22}O_3$	Ber. C 74,41	H 8,09
	Gef. „ 74,28	„ 7,96.

Polarisation.

		C	D	Hg	F
		a) in Substanz (flüssige Form)			
Rohr = 0,5 dm	α_λ	62,02°	81,21°	99,16°	134,30°
d_4^{20} = 1,0413	$[\alpha]_\lambda^{20}$	119,12	155,98	190,46	257,95
		b) in Benzol (flüssige Form)[1])			
Rohr = 1 dm	α_λ	4,06°	5,42°	6,66°	9,32°
p = 10%					
d_4^{20} = 0,8931	$[\alpha]_\lambda^{20}$	45,46	60,68	74,57	104,36
		c) in Benzol (feste Form)			
Rohr = 1 dm	α_λ	8,88°	11,69°	14,31°	20,03°
p = 10%					
d_4^{20} = 0,8896	$[\alpha]_\lambda^{20}$	99,88	131,40	160,91	225,15

Mit Methylbutenol (20). Gelbliches Öl. Siedep. im Hochvakuum 93—95°.

0,1966 g Subst.: 0,5317 g CO_2, 0,1540 g H_2O.

$C_{17}H_{24}O_3$	Ber. C 73,87	H 8,75
	Gef. „ 73,78	„ 8,76.

Polarisation.

		C	D	Hg	F
		a) in Substanz			
Rohr = 0,5 dm	α_λ	58,69°	76,91°	93,80°	130,05°
d_4^{20} = 1,0233	$[\alpha]_\lambda^{20}$	114,71	150,31	183,31	254,17
		b) in Benzol			
Rohr = 1 dm	$[\alpha]_\lambda$	8,58°	11,35°	13,91°	19,39°
p = 10%					
d_4^{20} = 0,8888	$[\alpha]_\lambda^{20}$	96,54	127,70	156,48	218,16

[1]) Die flüssigen Formen dieser Reihe wurden auch in 10-proc. Benzollösung polarisiert, um die Messungen vergleichen zu können.

Mit Methylbutanol (21). Gelbes Öl. Siedep. im Hochvakuum 95—96°.

0,3972 g Subst.: 1,0675 g CO_2, 0,3319 g H_2O.

$C_{17}H_{26}O_3$	Ber. C 73,33	H 9,42
	Gef. „ 73,32	„ 9,35.

Polarisation.

		C	D	Hg	F
		a) in Substanz			
Rohr = 0,5 dm	α_λ	59,00°	77,34°	94,45°	131,62°
d_4^{20} = 1,0063	$[\alpha]_\lambda^{20}$	117,26	153,71	187,72	261,60
		b) in Benzol			
Rohr = 1 dm	α_λ	8,86°	11,78°	14,39°	20,10°
p = 10 %					
d_4^{20} = 0,8871	$[\alpha]_\lambda^{20}$	99,88	132,80	162,60	226,60

Mit Methylpentinol (22). Der im Hochvakuum destillierte Ester (Siedep. 105°, gelbes Öl) erstarrte bei Winterkälte und konnte umkrystallisiert werden. Schmelzp. 36°. Krystalle von ähnlichem Aussehen wie bei Nr.

0,2569 g Subst.: 0,7050 g CO_2, 0,1916 g H_2O.

$C_{18}H_{24}O_3$	Ber. C 74,96	H 8,39
	Gef. „ 74,87	„ 8,35.

Polarisation.

		C	D	Hg	F
		a) in Substanz (flüssige Form)			
Rohr = 0,5 dm	α_λ	59,15°	77,49°	94,69°	130,30°
d_4^{20} = 1,0330	$[\alpha]_\lambda^{20}$	114,52	150,03	183,23	252,28
		b) in Benzol (flüssige Form)			
Rohr = 1 dm	α_λ	4,39°	5,84°	7,17°	9,96°
p = 10 %					
d_4^{20} = 0,8934	$[\alpha]_\lambda^{20}$	49,14	65,37	80,22	111,51
		c) in Benzol (feste Form)			
Rohr = 1 dm	α_λ	8,52°	11,22°	13,75°	19,20°
p = 10 %					
d_4^{20} = 0,8892	$[\alpha]_\lambda^{20}$	95,81	126,18	154,63	215,95

Mit Methylpentenol (23). Gelbes Öl. Siedep. im Hochvakuum 103—104°.

0,1705 g Subst.: 0,4647 g CO_2, 0,1371 g H_2O.

$C_{18}H_{26}O_3$	Ber. C 74,44	H 9,03
	Gef. „ 74,36	„ 9,00.

Polarisation.

		C	D	Hg	F
		a) in Substanz			
Rohr = 0,5 dm	α_λ	59,32°	77,77°	94,98°	132,17°
$d_2^{4°}$ = 1,0286	$[\alpha]_\lambda^{2°}$	115,33	151,21	184,67	256,99
		b) in Benzol			
Rohr = 1 dm	α_λ	8,73°	11,51°	14,11°	19,69°
p = 10%					
$d_4^{2°}$ = 0,8882	$[\alpha]_\lambda^{2°}$	98,28	129,53	158,90	221,73

Mit Methylpentanol (24). Gelbes Öl. Siedep. im Hochvakuum 103—104°.

0,2581 g Subst.: 0,6993 g CO_2, 0,2207 g H_2O.

$C_{18}H_{28}O_3$	Ber. C 73,92	H 9,65
	Gef. „ 73,92	„ 9,56.

Polarisation.

		C	D	Hg	F
		a) in Substanz			
Rohr = 0,5 dm	α_λ	56,39°	73,84°	90,02°	125,19°
$d_4^{2°}$ = 1,0052	$[\alpha]_\lambda^{2°}$	112,20	146,91	179,11	249,08
		b) in Benzol			
Rohr = 1 dm	α_λ	8,55°	11,30°	13,85°	19,35°
p = 10%					
$d_4^{2°}$ = 0,8872	$[\alpha]_\lambda^{2°}$	96,38	127,37	156,12	218,11

Ester der Camphoryl-3-essigsäure. (XI.)

Mit Methylbutinol (25). Dickes gelbes Öl von campherartigem Geruch. Siedep. 11,5 mm = 178—180°; im Hochvakuum 92—93°.

0,2621 g Subst.: 0,7090 g CO_2, 0,2064 g H_2O.

$C_{17}H_{24}O_3$	Ber. C 73,87	H 8,76
	Gef. „ 73,79	„ 8,81.

Polarisation.

		C	D	Hg	F
Rohr = 0,5 dm	α_λ	23,65°	31,25°	38,56°	55,01°
d_4^{20} = 1,0376	$[\alpha]_\lambda^{20}$	45,59	60,25	74,34	106,03

Mit Methylbutenol (26). Siedep. im Hochvakuum 92—93°. Geht als hellgelbes Öl über, das sich nach etwa $^1/_2$ Stunde dunkler färbte, am andern Morgen aber die normale hellgelbe Farbe wieder zeigte. Im Verlauf von 6 Wochen wurde die Farbe des Körpers ein violettstichiges Rot, ohne daß durch die Analyse eine Veränderung des Körpers hätte gefunden werden können.

0,4016 g Subst.: 1,0775 g CO_2, 0,3355 g H_2O.

$C_{17}H_{26}O_3$ Ber. C 73,34 H 9,42
Gef. „ 73,20 „ 9,35.

Polarisation.

		C	D	Hg	F
Rohr = 0,5 dm	α_λ	25,02°	33,08°	40,79°	58,06°
d_4^{20} = 1,0212	$[\alpha]_\lambda^{20}$	49,01	64,79	79,89	113,71

Mit Methylbutanol (27). Hellgelbes Öl, färbt sich nach längerer Zeit schmutzig orange. Siedep. 10,5 mm = 178—180°; im Hochvakuum 93—94°.

0,3288 g Subst.: 0,8777 g CO_2, 0,2937 g H_2O.

$C_{17}H_{28}O_3$ Ber. C 72,81 H 10,07
Gef. „ 72,83 „ 10,00.

Polarisation.

		C	D	Hg	F
Rohr = 0,5 dm	$[\alpha]_\lambda$	24,89°	32,85°	40,44°	57,52°
d_4^{20} = 1,0042	$[\alpha]_\lambda^{20}$	49,57	65,42	80,55	114,55

Mit Methylpentinol (28). Dickes gelbes Öl. Siedep. 13,5 mm = 188°; im Hochvakuum 102—103°.

0,3100 g Subst.: 0,8441 g CO_2, 0,2490 g H_2O.

$C_{18}H_{26}O_3$ Ber. C 74,44 H 9,03
Gef. „ 74,28 „ 8,99.

Polarisation.

		C	D	Hg	F
Rohr = 0,5 dm	$[\alpha]_\lambda$	24,56°	32,52°	40,12°	57,52°
d_4^{20} = 1,0279	$[\alpha]_\lambda^{20}$	47,79	63,27	78,07	111,94

Mit Methylpentenol (29). Schwach grünliches Öl, in der Durchsicht etwas rotstichig. Siedep. 14,5 mm = 188—190°; im Hochvakuum 102 bis 103°. Geht bei der Destillation als schwach grünlich gefärbtes Öl über, ändert aber seine Farbe kurz nach der Destillation in auffallender Weise, indem diese dunkler wird, um sich dann nach einiger Zeit wieder aufzuhellen.[1])

0,1936 g Subst.: 0,5235 g CO_2, 0,1662 g H_2O.

$C_{18}H_{28}O_3$	Ber. C 73,92	H 9,65
	Gef. „ 73,77	„ 9,61.

Polarisation.

		C	D	Hg	F
Rohr = 0,5 dm	$[\alpha]_\lambda$	25,37°	33,57°	41,40°	58,85°
d_4^{20} = 1,0283	$[\alpha]_\lambda^{20}$	49,34	65,30	80,52	114,46

Mit Methylpentanol (30). Farbloses Öl. Siedep. 12,5 mm = 188—190°; im Hochvakuum 102—103°.

0,3012 g Subst.: 0,8120 g CO_2, 0,2736 g H_2O.

$C_{18}H_{30}O_3$	Ber. C 73,42	H 10,27
	Gef. „ 73,53	„ 10,17.

Polarisation.

		C	D	Hg	F
Rohr = 0,5 dm	$[\alpha]_\lambda$	24,52°	32,28°	39,73°	56,48°
d_4^{20} = 1,0047	$[\alpha]_\lambda^{20}$	48,81	64,26	79,09	112,42

[1]) Mit dieser Farbenänderung hängt offenbar ein ganz ungewöhnliches Verhalten des Körpers während der Polarisation zusammen. Während für die D-, Hg- und F-Linie rasch die normalen konstanten Ablesungen erhalten werden konnten, war das für die rote C-Linie nicht der Fall, indem dort wechselnde Werte erhalten wurden, welche von 29,46° abnahmen bis 25,36°. Die Erscheinung brauchte etwa 20 Minuten, dann war die Drehung konstant. Die zuletzt gefundene Drehung von 25,37° ist offenbar die richtige.

Curriculum vitae.

Ich, Fritz Vonaesch von Basel, wurde am 25. April 1899 in Basel geboren, als Sohn des Fritz Vonaesch, Sigrist, und dessen Ehefrau Anna, geb. Glünkin. Ich besuchte die hiesige Primärschule, dann das untere und obere Gymnasium und bestand an letzterem im Frühjahr 1919 die Maturität.

Hierauf wurde ich an der Universität Basel immatrikuliert und widmete mich dem Chemiestudium. Zuerst arbeitete ich bei Herrn Prof. Dr. F. Fichter in anorganischer Chemie, bei welchem ich auch im Wintersemester 1920 Vorlesungsassistent sein durfte. Im Sommersemester 1921 trat ich nach bestandenem Vorexamen in anorganischer und physikalischer Chemie in die organische Abteilung über. Im Sommer 1922 bestand ich das organische Verbandsexamen, worauf ich mich unter Leitung von Herrn Prof. Dr. H. Rupe der Ausarbeitung meiner Dissertation widmete, welche ich Ende Wintersemester 1923 abschliessen konnte.

Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen und Praktika folgender Herren Professoren und Dozenten:

Rupe, Fichter, Bernoulli, Ruggli, Faust, Schmidt, Preiswerk, Hagenbach, Zickendraht, Veillon, Reinhard und Kreis.

Allen meinen Lehrern, ganz besonders jedoch den Herren Prof. Dr. H. Rupe und Prof. Dr. Fr. Fichter sei hier für ihre wertvollen Anregungen und Ratschläge bestens gedankt.